

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 06-049183

(43) Date of publication of application : 22.02.1994

(51) Int.CI.

C08G 61/12
H01B 1/12

(21) Application number : 04-336672

(71) Applicant : SHOWA DENKO KK

(22) Date of filing : 24.11.1992

(72) Inventor : ICHIKAWA REIKO
IKENOUE YOSHIAKI

(30) Priority

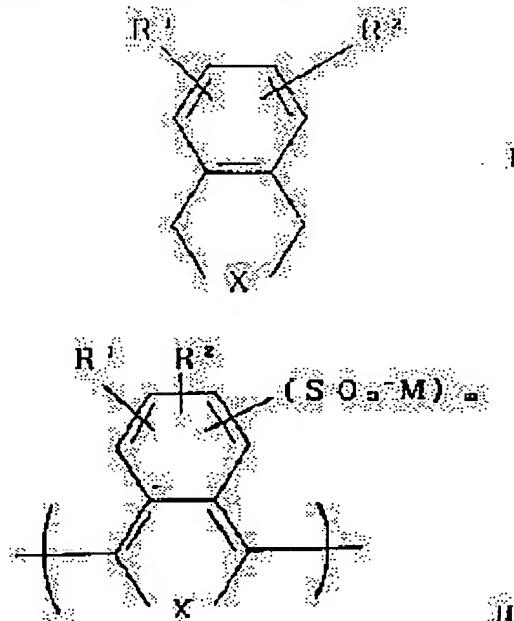
Priority number : 03348295 Priority date : 04.12.1991 Priority country : JP

(54) NEW WATER-SOLUBLE CONDUCTIVE POLYMER AND ITS PRODUCTION

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a water-sol. polymer having an excellent processibility and a high electric conductivity by reacting a specific hetero-bicyclic monomer with a sulfonating agent.

CONSTITUTION: A compd. of formula I [wherein R1 and R2 are each H, 1-20C linear or branched alkyl, alkoxy, primary, secondary, or tertiary amino, trihalomethyl, or phneyl; X is S, O, Se, Te, S=O, Se=O, Te=O, or NR3; R3 is H, 1-6C linear or branched alkyl, or (substd.) aryl; provided that alkyl groups of R1, R2, and R3 and alkoxy groups of R1 and R2 may contain carbonyl, ether, or amide linkages in their chains] is reacted with a sulfonating agent to give a water-sol. conductive polymer of formula II (wherein R1 and R2 are each as defined above; M is a cation such as an alkali metal ion or quaternary ammonium ion; and m is 0.2-2), which has an excellent processibility and a high electric conductivity and is useful for an electrode, a sensor, an electronic display an antistatic material, and an optical material.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 30.06.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3182239
[Date of registration] 20.04.2001
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-49183

(43)公開日 平成6年(1994)2月22日

(51)Int.Cl.⁵
C 0 8 G 61/12
H 0 1 B 1/12

識別記号
NL J
E 7244-5G
F 7244-5G

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数7(全15頁)

| | | |
|-------------|------------------|------|
| (21)出願番号 | 特願平4-336672 | (21) |
| (22)出願日 | 平成4年(1992)11月24日 | (22) |
| (31)優先権主張番号 | 特願平3-348295 | (31) |
| (32)優先日 | 平3(1991)12月4日 | (32) |
| (33)優先権主張国 | 日本 (JP) | (33) |

(71)出願人 000002004
昭和電工株式会社
東京都港区芝大門1丁目13番9号
(72)発明者 市川 玲子
東京都大田区多摩川2-24-25昭和電工株式会社総合技術研究所内
(72)発明者 池ノ上 芳章
東京都大田区多摩川2-24-25昭和電工株式会社総合技術研究所内
(74)代理人 弁理士 菊地 精一

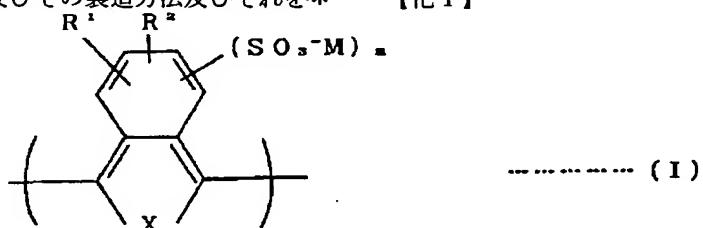
(54)【発明の名称】 新規水溶性導電性重合体及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 安定であって水に対して高い溶解度を有する新規な水溶性導電性重合体及びその製造方法

*含有する成形体。

【構成】 一般式(I)等で示される構造を含む重合体
【化1】



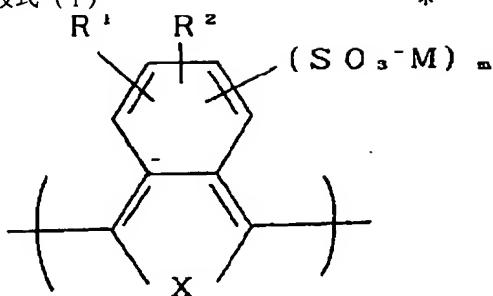
(式中、R¹ 及びR² はH、またはC₁ ~ C₂₀ のアルキル基またはアルコキシ基、アミン基、トリハロメチル基、フェニル基を表し、XはS、O、Se、TeまたはNR³ である。R³ はH、C₁ ~ C₆ のアルキル基、もしくはアリール基を表す。Mは、H⁺ もしくはアルカリ

金属イオンあるいは第4級アンモニウム等のカチオンを表し、mは0、2~2である。)、イソチアナフテン、イソベンゾフラン等の誘導体をスルホン化剤を作用させて上記重合体を製造する方法および上記重合体を含有する成形体。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(I)



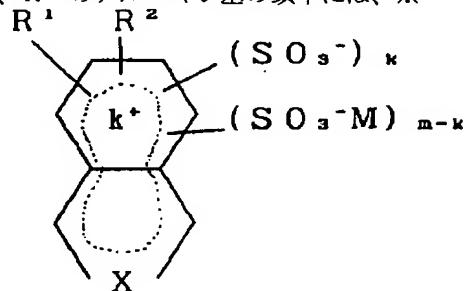
*【化1】

*

2

.....(I)

(式中、R¹ 及びR² はそれぞれ独立にH、または直鎖状もしくは分岐状のC₁ ~ C₂₀ のアルキル基またはアルコキシ基、1級、2級または3級アミン基、トリハロメチル基、フェニル基、置換フェニル基を表し、XはS、O、Se、TeまたはNR³ である。R³ はH、C₁ ~ C₆ の直鎖または分岐状のアルキル基、もしくは置換、非置換のアリール基を表す。上記R¹、R²、R³ のアルキル基またはR¹、R² のアルコキシ基の鎖中には、※



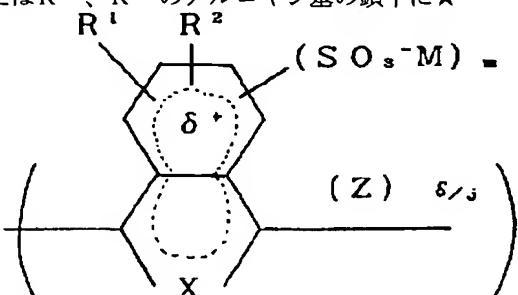
(式中、R¹ およびR² はそれぞれ独立にH、または直鎖状もしくは分岐状のC₁ ~ C₂₀ のアルキル基またはアルコキシ基、1級、2級または3級アミン基、トリハロメチル基、フェニル基、置換フェニル基を表し、XはS、O、Se、TeまたはNR³ である。R³ はH、C₁ ~ C₆ の直鎖または分岐状アルキル基、もしくは置換、非置換のアリール基を表す。上記R¹、R²、R³ のアルキル基またはR¹、R² のアルコキシ基の鎖中に★

※カルボニル、エーテル、アミド結合を任意に含む。Mは、H⁺ もしくはNa⁺、Li⁺、K⁺ 等のアルカリ金属イオンあるいは第4級アンモニウム等のカチオンを表し、mは0、2から2の範囲である。) で表される化学構造を含むことを特徴とする新規水溶性導電性重合体。

【請求項2】 一般式(II)

【化2】

.....(II)



★はカルボニル、エーテル、アミド結合を任意に含む。Mは、H⁺ もしくはNa⁺、Li⁺、K⁺ 等のアルカリ金属イオンあるいは第4級アンモニウム等のカチオンを表し、mは0、2から2の範囲である。kはmより小さい値である。) で表される化学構造を含むことを特徴とする新規水溶性導電性重合体。

【請求項3】 一般式(III)

【化3】

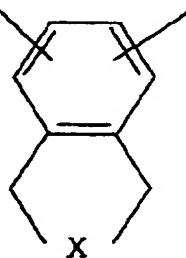
.....(III)

(式中、R¹ およびR² はそれぞれ独立にH、または直鎖状もしくは分岐状のC₁ ~ C₂₀ のアルキル基またはアルコキシ基、1級、2級または3級アミン基、トリハロ

メチル基、フェニル基、置換フェニル基を表し、XはS、O、Se、TeまたはNR³ である。R³ はH、C₁ ~ C₆ の直鎖または分岐状アルキル基、あるいは置換

もしくは非置換のアリール基を表す。上記R¹、R²、R³のアルキル基またはR¹、R²のアルコキシ基の鎖中にはカルボニル、エーテル、アミド結合を任意に含む。Mは、H⁺もしくはNa⁺、Li⁺、K⁺等のアルカリ金属イオンあるいは第4級アンモニウム等のカチオンを表し、δは0.7以下の値であり、Zは陰イオンを*

R¹ R²

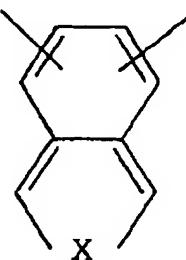


..... (IV)

(式中、R¹およびR²はそれぞれ独立にH、または直鎖状もしくは分岐状のC₁～C₂₀のアルキル基またはアルコキシ基、1級、2級または3級アミン基、トリハロメチル基、フェニル基、置換フェニル基を表し、XはS、O、Se、Te、S=O、Se=O、Te=OまたはNR³である。R³はH、C₁～C₆の直鎖または分岐状アルキル基、もしくは置換、非置換のアリール基を表す。上記R¹、R²、R³のアルキル基またはR¹、

20

R¹ R²



..... (V)

(式中、R¹およびR²はそれぞれ独立にH、または直鎖状もしくは分岐状のC₁～C₂₀のアルキル基またはアルコキシ基、1級、2級または3級アミン基、トリハロメチル基、フェニル基、置換フェニル基を表し、XはS、O、Se、Te、またはNR³である。R³はH、C₁～C₆の直鎖または分岐状アルキル基、もしくは置換、非置換のアリール基を表す。上記R¹、R²、R³のアルキル基またはR¹、R²のアルコキシ基の鎖中にはカルボニル、エーテル、アミド結合を任意に含む。)で表される化合物にスルホン化剤を作用させることにより一般式(I)で表される化学構造を含む請求項1乃至3記載の重合体の製造方法。

40

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、極めて安定で、水に対して高い溶解度を有する新規導電性重合体及び該重合体の製造方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、電気、電子工業の分野において、加工性要求度の高い電極、センサー、エレクトロニクス表示素子、非線形光学素子、光電変換素子、帶電防止剤他、各種導電材料あるいは光学材料として用いるのに特に適した新規水溶性導電性重合体及びそれらの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】π電子共役系の発達したポリマーは、導電性のみならず金属／半導体転移における状態変化などの特異な物性のために工業的に注目され、多くの用途を目指した研究がなされてきた。中でも、ブレンステッド酸基をポリマー主鎖に直接、またはスペーサーを介して間接的に共有結合させることにより得られる水溶性の自己ドープ型共役系ポリマーは外来ドーパントの寄与なし

【請求項6】一般式(I)で表された化学構造を含む水溶性導電性重合体を電気化学的または化学的に酸化することにより一般式(II)及び/または一般式(III)で表される構造を含む水溶性導電性重合体の製造方法。

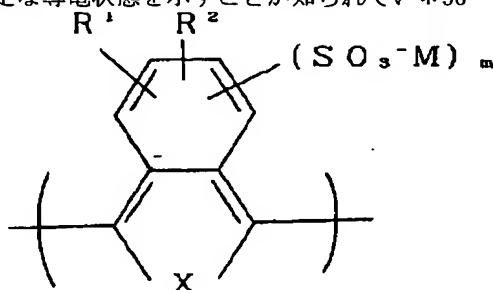
【請求項7】請求項1乃至3に記載の導電性重合体を含む成形体。

50

に長期間にわたって安定な導電状態を示す点で特に注目されてきた。

【0003】具体的な先行例として、例えばF. WudlらやE. E. Hovingaらのアルカンスルホン酸基を有するポリチオフェン誘導体 (Journal of American Chemical Society誌、109巻1858頁1987年、Polymer Bulletin誌、18巻277頁1987年) 、 Aldissiのポリチオフェン誘導体やポリピロール誘導体 (米国特許4880508号) 、ポリアニリン芳香環に置換基としてカルボン酸基を共有結合させた重合体 (特許公表公報平1-500835号) 、ピロールのN位にプロパンスルホン酸基が置換した重合体 (Journal of Chemical Society, Chemical Communication誌、621頁1987年) 、N位にプロパンスルホン酸基が置換したポリアニリン重合体 (Journal of Chemical Society, Chemical Communication誌、180頁1990年、Synthetic Metals誌、31巻369頁1989年) 、芳香環に直接スルホン酸基が置換したポリアニリン誘導体 (Journal of American Chemical Society誌、112巻2800頁1990年) などがこれまで製造法と共に開示されている。

【0004】一方、二環式系導電性重合体、例えばイソチアナフテン構造を有する重合体は、J. Org. Chem., 49, 3382 (1984) 等に製造法と共に開示されており、エネルギーギャップ (Eg) が1.1 eVと小さく、安定な導電状態を示すことが知られており³⁰



(式中、R¹ 及びR² はそれぞれ独立にH、または直鎖状もしくは分岐状のC₁～C_ω のアルキル基またはアルコキシ基、1級、2級または3級アミン基、トリハロメチル基、フェニル基、置換フェニル基を表し、XはS、O、Se、TeまたはNR³ である。R³ はH、C₁～C_ω の直鎖または分岐状のアルキル基、もしくは置換、非置換のアリール基を表す。上記R¹ 、R² 、R³ のアルキル基またはR¹ 、R² のアルコキシ基の鎖中には、カルボニル、エーテル、アミド結合を任意に含む。M

*る。しかしながら、ポリイソチアナフテンは不溶不融であり成形加工性が極めて悪い。そのため、アルキル基あるいはアルコキシ基を導入することにより、有機溶媒に可溶とする方法が特開平2-242816号等に開示されている。

【0005】またイソチアナフテン骨格に電子吸引性基や電子供与性基を導入すると、半導体としての電子状態に影響を与えることをBredasらは計算結果によつて報告している (J. Chem. Phys., 85

10 (8), 4673 (1986))。また関連する例としては、ハロゲンを置換基とする重合体 (特開昭63-307604号) や、電子吸引性基を置換基とする重合体を例挙した公報 (特開平2-252727号) もあるが、何れも本発明に関する重合体についての特性に関しなんら記載されておらず、その製造方法についても具体的な開示はない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】二環系水溶性導電性重合体、例えばイソチアナフテン、イソベンゾフリレン、イソインドリレン、イソベンゾセレニレン、イソベンゾテルリレン構造を繰り返し単位とする水溶性の導電性重合体はこれまで開示されていない。

【0007】本発明は、公知な化合物からスルホン化剤を用いることにより実用的で新規な二環系水溶性導電性重合体、その製造方法及びその成形体を容易に提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は一般式 (I)

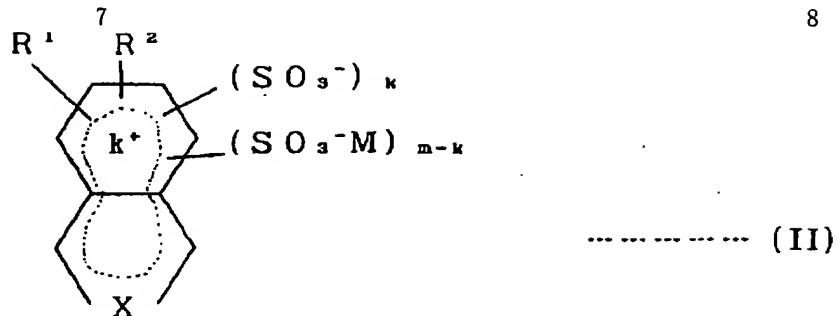
【化6】

… … … … (I)

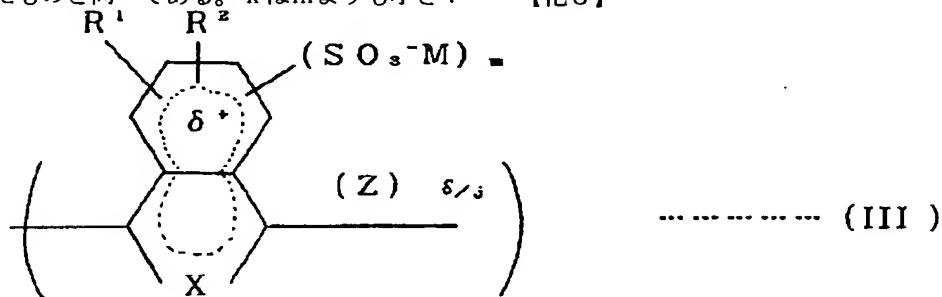
40 は、H⁺ もしくはNa⁺、Li⁺、K⁺ 等のアルカリ金属イオンあるいは第4級アンモニウム等のカチオンを表し、mは0.2から2の範囲である。) で表される化学構造を含むことを特徴とする新規水溶性導電性重合体を提供する。

【0009】およびこれを電気化学的及び/または化学的にドーピングすることによって得られる、一般式 (I)

【化7】

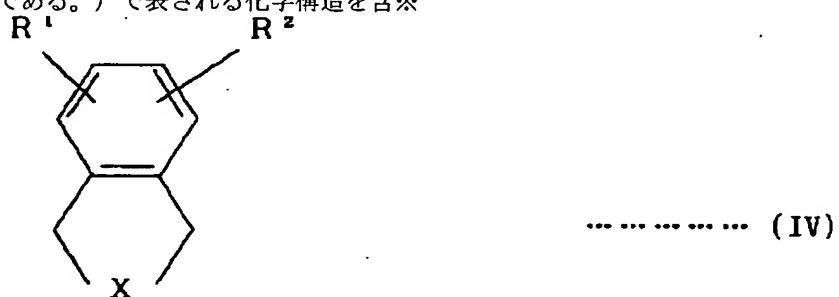


(式中、R¹、R²、X、R³、M、mは上記一般式 10*い値である。) 及び／または一般式(III)
(I) で定義したものと同一である。kはmよりも小さ* 【化8】



(式中、R¹、R²、X、R³、M、mは上記一般式
(I) で定義したものと同一である。δは0.7以下の
値であり、Zは陰イオンを表し、jは陰イオンZの価数
を表し、1または2である。) で表される化学構造を含※

※む新規水溶性導電性重合体を提供する。
【0010】更に、一般式(IV)
【化9】



(式中、R¹、R² および R³ は一般式 (I) で定義し
たものと同一である。XはS、O、Se、Te、S=★
O、Se=O、Te=OまたはNR³ である。) 及び★
R¹ R²



(式中、R¹、R²、XおよびR³ は一般式 (I) で定
義したものと同一である。) で表される化合物またはこ
れらの化合物から選ばれる少なくとも1種類の化合物に

★般式 (V)

【化10】

スルホン化剤を反応させることを特徴とする前記水溶性
導電性重合体の製造方法に関する。

【0011】本発明の一般式 (I) に表される化学構造

9
を含む重合体の置換基R¹及びR²は、スルホン化反応及びモノマーの重合反応を阻害しない置換基であれば何でも良く、例えばそれぞれ独立にHまたは直鎖状もしくは分岐状のC₁～C₂₀のアルキル基またはアルコキシ基、脂肪族あるいは芳香族などの1級、2級または3級アミン基、トリクロロメチル等のトリハロメチル基、フェニル基、置換フェニル基から選ばれる。上記C₁～C₂₀のアルキル基またはアルコキシ基の鎖中には、カルボニル、エーテル、アミド結合を任意に含有しても良い。

【0012】ここでR¹及びR²として特に有用な例としては、水素、アルキル基、アルコキシ基が挙げられる。これらの置換基を更に詳しく例示すれば、アルキル基としてはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、ドデシル、エトキシエチル、メトキシエチル、アセトニル、フェナシルなど、アルコキシ基としてはメトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、オクチルオキシ、ドデシルオキシなどが挙げられる。

【0013】またR¹及びR²として上記以外の置換基の例としてメチルアミノ、エチルアミノ、ジフェニルアミノ、アニリノなどのアミノ基、トリフルオロメチル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、アセトアミドなどのアシルアミド基などが挙げられる。

【0014】またスルホン酸基の置換率を示すmは0.2から2の範囲を示す。mの範囲としては特に0.4から1.3の範囲が好ましい。

【0015】XはS、O、Se、TeまたはNR³であり、それぞれに化学構造はイソチアナフテニレン、イソベンゾフリレン、イソベンゾセレニレン、イソベンゾテルリレン及びイソインドリレン構造を表す。前記R³はH、C₁～C₆の直鎖または分岐状アルキル基、あるいは置換または非置換のアリール基を表わし、前記R³におけるアルキル基にはカルボニル、エーテル、アミド結合を含有しても良い。更に詳しくR³を例示すると、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、ヘキシル、フェニル、トリル、エトキシエチル、メトキシエチル、アセトニル、アセチルなどの基が挙げられる。

【0016】Mは、H⁺またはNa⁺、Li⁺、K⁺等のアルカリ金属イオンやNH₄⁺、N(CH₃)₄⁺、N(C₆H₅)₄⁺等のVb属元素のアルキル置換、またはアリール置換型カチオンが用いられる。特定カチオンに変換するには、通常のイオン交換樹脂によって容易に達成できる。

【0017】また、この水溶性導電性重合体の分子量は1000～500000、好ましくは10000から100000の範囲である。

【0018】本発明の水溶性導電性重合体は新規物質であり、特に一般式(I)乃至(III)で表される化学構造を含む重合体の中でXがSのポリイソチアナフテニレン誘導

体はアルカンスルホン酸基を有するポリチオフェン誘導体のごとき公知の水溶性導電性重合体と比較すると、半導体としてのエネルギーギャップが約1.0eVと小さく、低いドーピングレベルで高い導電性を示し、その導電状態が極めて安定に得られるという特徴を持つ。そのため、特にドーピング時には可視光の吸光度が小さくなるため、安定性の優れた透明導電体としても期待できる。

【0019】本発明の製造方法は、一般式(IV)または一般式(V)で表わされる化合物にスルホン化剤を反応させることにより、実用的で新規な二環系水溶性導電性重合体を提供することにあるが、このスルホン化剤を用いる製造方法はモノマーから一段で重合反応及びスルホン化反応を起こさせ新規な二環系水溶性導電性重合体を与えるものであり新規な製造法である。

【0020】即ち、本発明の製造方法は、モノマー化合物から一段の反応で二環系水溶性導電性重合体を与えるのに特に有効な製造方法である。これは、例えはポリイソチアナフテニレンのような二環系導電性重合体が不融であり、有機溶媒や鉛酸のようなブレンステッド酸には不溶であるために有機溶媒に可溶なポリアニリンのようにはスルホン化が進まないためである。

【0021】一般式(I)で表される化学構造を含む水溶性導電性重合体は、電気化学的または化学的に酸化することにより、一般式(II)及び/または(III)で表される化学構造を含む両性イオン性の水溶性導電性重合体が得られる。

【0022】また同様にして、一般式(II)及び/または(III)で表される化学構造を含む重合体は、電気化学的または化学的に還元することにより一般式(I)で表される化学構造を含む重合体に変換することができる。このように一般式(I)と(II)及び/または(III)で表される化学構造を含む重合体は酸化還元反応により可逆的にドーピング、脱ドーピングができる。

【0023】ドーピングの方法としては、すでに知られている電気化学的または化学的なドーピング方法であればどのような方法でも良い。例えは、電気化学的なドーピング方法は電極間に水溶性導電性重合体フィルムをはさみドーパントを含有する溶液中で印加する方法であり、化学的ドーピング方法は、水溶性導電性重合体フィルムに気相中よう素等のドーパントを反応させる気相法等が挙げられる。（「導電性高分子の基礎と応用－合成・物性・評価・応用技術－」（株）アイピー・シー参照）

【0024】その際に用いられるドーパント【一般式(II)のZで示される。】としては、PF₆⁻、SbF₆⁻、AsF₆⁻のごときVb属元素のハロゲン化物アニオン、BF₄⁻のごときIIIb属元素のハロゲン化物アニオン、I⁻(I₃⁻)、Br⁻、Cl⁻のごときハロゲンアニオン、ClO₄⁻のごとき過ハロゲン酸アニオン、ルイス酸、プロトン酸、電解質アニオン、高分子電解質アニオ

ン等を挙げることができるが、必ずしもこれに限定されるものではない。また、複数のドーパントを併用して用いても良い。

【0025】次に本発明の水溶性導電性重合体の製造方法について説明する。一般式(I)、(II)および/または(III)で表される化学構造を含む重合体は、一般式(IV)または(V)で表される化合物を発煙硫酸のようなスルホン化剤と反応させることによって製造される。

【0026】具体的には、一般式(IV)または(V)で表される化合物に対しては、同一反応液中でカチオン重合反応及びスルホン化反応が起こり、まず一般式(II)または(III)で表される化学構造を含む重合体が生成し、これを中和することにより容易に一般式(I)で表される化学構造を含む重合体に変換できる。従って一般式(II)または(III)で表される化学構造を含む重合体の状態のまま利用することができるが、一般式(II)または(III)におけるドーピングレベルの制御の容易性から中和反応を完全に行い、一旦一般式(I)で表される化学構造を含む重合体を製造し、必要に応じ一般式(I)または(III)で表される化学構造を含む重合体を製造することが便利である。

【0027】一般式(IV)で表される化合物のうち、 $R^1 = R^2 = H$ 、 $X = S$ の化合物については、公知の方法、例えばJ. A. GladyszらによりTetrahedron, 35, 2329 (1979)等に記載の方法で容易に製造することができる。

【0028】一般式(V)で表される化合物のうち $R^1 = R^2 = H$ 、 $X = S$ の化合物は一般式(IV)で表される化合物から公知の方法、例えばR. MeyerらによりJ. Prakt. Chem., 20, 244 (1963)等に記載の方法で容易に製造することができる。

【0029】前記スルホン化剤としては、一般に硫酸、発煙硫酸、三酸化硫黄、クロロ硫酸、フルオロ硫酸、アミド硫酸等が挙げられる。スルホン化剤の使用量は、モノマーやスルホン化剤の種類によって異なるので一概には決められないが、一般にはモノマーの1.1倍等量から20倍等量の範囲で用いるのが望ましい。また複数のスルホン化剤を用いても良い。

【0030】一般式(I)、(II)および/または(II)で表される化学構造を含む重合体の製造に用いられるモノマーの濃度は、モノマーの種類や反応スケールによって異なるが、一般には 10^{-4} から10モル/リットルの範囲が望ましい。

【0031】また、この時に一般式(I)、(II)および/または(III)で表される化学構造を含む重合体の製造において、適用される反応温度はそれぞれの反応方法によって定められるもので、特に限定できるものではないが、一般には-80°Cから250°Cの温度範囲が望ましく、特に-30°C~150°Cの温度範囲で行われることが望ましい。重合時間は重合方法及び重合温度、ある

いはモノマー等によって異なるので一概には規定できないが、通常は0.01時間から200時間で重合するのが望ましい。

【0032】一般式(IV)及び(V)から、一般式(I)、(II)および/または(III)で表される化学構造を含む重合物を得るための重合反応に用いられる溶媒は、重合温度や重合時間と同様に重合反応で用いられるスルホン化剤やモノマー等によって異なるので一概には規定できないが、モノマー及びスルホン化剤を溶解し、かつスルホン化反応や重合反応を阻害しないならば、どのような溶媒であっても良い。例えば、具体的には水、硫酸、発煙硫酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、無水酢酸、あるいはテトラヒドロフラン、シオキサン、ジエチルエーテル等のエーテル類、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、ベンゾニトリル等の極性溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、クロロホルム、塩化メチレン等の非芳香族性塩素系溶媒等が用いられる。さらにはこれらの混合溶媒を用いることもできる。

【0033】また、スルホン化反応の副反応として公知のスルホンの生成を抑制するため、反応を阻害しない範囲で公知のスルホン抑制剤、例えば脂肪酸、有機過酸、酸無水物、ピリジン、酢酸またはケトン等を、0.01から5%添加しても良い。

【0034】一般式(I)、(II)または(III)で表される化学構造を含む重合体は、水溶性であり、かつ有機溶媒に溶解する化合物も含まれるが、水溶液としたときは限外濾過、透析及び/またはイオン交換操作によって単離精製することができる。更に、一般式(I)、(II)または(III)で表される化学構造を含む重合体が反応溶媒から析出物として得られる場合には濾過、再沈殿及び/または溶媒分別法等によって単離精製を行うことができる。

【0035】本発明の重合体は、他のπ電子共役系を有する主鎖構造を与えるモノマーとの共重合体であっても良く、かかるポリマー主鎖の中に例えばイソチアナフテニレン、イソベンゾフリレン、イソベンゾインドリレン、イソベンゾセレニレン、イソベンゾテルリレン、チエニレン、ピロリレン、フリレン、セレニレン、テルリレン、イミノフェニレン、フェニレン、ビニレン、エチニレン構造等を含有した共重合体でも良く、特にこれらに制限はない。これらの共重合体は、上記の構造を与える単量体を重合反応系に共存させることで容易に製造される。

【0036】例えば上記の複素環式モノマーを上述の方法より一般式(IV)または(V)で表される化合物と共に重合させると、一般式(I)、(II)および/または(II)で表される構造を含む重合体あるいはそれらの化学構造が共存した重合体として得られる。

【0037】上述の製造方法により得られた一般式(I)、(II)または(III)で表される化学構造を含む

重合体は水に対して高い溶解性を示す。また、式中MがH⁺の場合、特に高濃度ではゲル状態を示すこともあるなど、Mを変えることにより種々の溶媒に対する溶解性や溶媒親和性を変えることができる。

【0038】このように一般式(I)、(II)または(III)で表される化学構造を含む重合体は、水溶性である利点を生かしてフィルム(例えはスピニキャスト法)、線状成形物、あるいは棒状、板状、シート状、その他の固体の成形体を一般の高分子工業で行われる成形、製膜方法で容易に製造することができる。

【0039】その場合用いられる濃度は、成形状態、重合体の化学構造や溶媒により異なり一概には限定できないが、一般には0.5%~60%の重量濃度であることが好ましい。成型工程は不活性ガス雰囲気中または真空中で行なうことが好ましく、重合体溶液を適当な媒体、例えは硝子基板または臭化ナトリウムディスク上においてフィルムに成形するか、あるいは溶液から直接纖維やその他の固体の成形体に成形することにより所望の形に成形できる。さらには延伸等を行うことも可能である。

【0040】また、溶液状態において他の樹脂、例えはポリビニルアルコール等の樹脂と溶解もしくは混合し、その溶液から任意組成比を有する成形体を形成することもできる。通常使用する樹脂の重量は本導電性重合体に対し、10~500%の範囲が好ましい。また、このとき用いられる溶媒としては水が好ましいが、充分な溶解性を与えるものであれば他の溶媒との混合系でも良い。上記の方法により形成した成形体は極めて安定に導電状態を維持する。

【0041】

【作用】本発明においては、一般式(IV)または(V)で表される二環複素環式モノマー化合物にスルホン化剤を作用させて一般式(I)で表される化学構造を含む新規な水溶性導電性重合体が得られたことに基づくものであり、モノマー化合物に直接スルホン化剤を作用させ、スルホン化と重合反応を一挙に行なわせる特殊な反応によって初めて得られたものである。

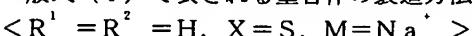
【0042】一般式(I)で表される化学構造を含む重合体はドーピングすることにより一般式(II)または(III)の化学構造を含む新規な水溶性導電性重合体になり、導電性を著しく高め、また脱ドープすることにより元の一般式(I)の化学構造を含む重合体に戻すことができる。

【0043】

【実施例】以下、実施例によって本発明を更に詳しく説明する。しかし、本発明の技術的範囲をこれらの実施例によって限定されるものでない。

【0044】(実施例1)

一般式(I)で表される重合体の製造方法



発煙硫酸(20% SO₃) 2.0 gを10°Cに保持

し、公知な1,3-ジヒドロイソチアナフテン550mg(4.0ミリモル)を攪拌しながらゆっくりと加えた。放置して室温まで戻し1時間攪拌を続けたところ、反応液は赤紫色を呈した。その後、70°Cに加熱すると反応液は濃紺色に変化し、30分後には固化した。反応混合物を100mlの0.1N NaOH/MeOH中に中和、沈降させ、遠心分離機により分離した。固体を100mlに溶解し、透析膜により不純物の硫酸ナトリウムを除去した後、溶媒留去し真空乾燥してNa型の黒色ポリマー430mgを得た。(収率45%)

得られたポリマーのUVスペクトルを図1に示す。またGPCにより測定した分子量分布を図2に示す。そのIRスペクトルを図3に示す。図4はポリマーフィルムに対して行ったサイクル電解電量測定の結果を示す(ポリマーフィルム/ITOガラス作用極、白金対電極、アセトニトリル中銀/銀イオン基準電極、フッ化ホウ酸-アセトニトリル電解液、走査速度:50mV/秒)。同図は得られる重合体が同条件において-0.2Vと+0.7Vの間でサイクルした時、電気化学的にドーピング・脱ドーピングが可能であることを示している。

元素分析値(%) [C: H: S: O: Na]

理論値

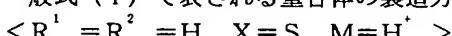
C: 41.02%, H: 1.29%, S: 27.38%, Na: 9.82%

実測値

C: 40.57%, H: 1.51%, S: 27.55%, Na: 9.38%

【0045】(実施例2)

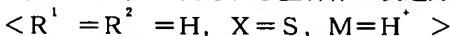
一般式(I)で表される重合体の製造方法



実施例1と同様の方法で製造した反応混合物380mgを約1000mlの水に溶解し、塩酸でpHを1.9に調整し限外濾過によって精製、濃縮した後、溶媒留去、真空乾燥により黒色ポリマー320mgを得た。得られたポリマーのUVスペクトルを図5に示す。次にNaOHを加え、pH8付近に調整すると、溶液中のポリマーは図1に示されるスペクトルに変化した。

【0046】(実施例3)

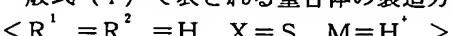
一般式(I)で表される重合体の製造方法



実施例1の方法で得られた重合物200mgを水50mlに溶解し、H型の陽イオン交換樹脂(アンバーライトIR-120B)でイオン交換処理することにより酸型の重合物水溶液を得た。水を蒸発させると黒色ポリマー180mgを得た。得られたポリマーのスペクトルは図5で示されたものと同様であった。

【0047】(実施例4)

一般式(I)で表される重合体の製造方法



室温下、発煙硫酸(20% SO₃) 2.0mlを入れ

た硫酸4.0m1中に1,3-ジヒドロイソチアナフテン500mgを攪拌しながらゆっくりと加え、1晩攪拌を続けた。反応液は赤色となった。その後、90℃に加熱したところ反応液は直ちに濃紺色を呈し3時間後には濃紺色の均一溶液となった。更に反応混合物を2時間同温度で加熱攪拌した後、1000m1水に加えた。水溶液のpHを1.9に調整し限外濾過膜によって精製及び100m1に濃縮した。そして水を減圧留去及び真空乾燥して黒色ポリマーを390mg得た。得られたポリマーのUVスペクトル、及びIRスペクトルは実施例2で得られたものと同様であった。

元素分析値(%) [C₈ H₄ O_{1.65} S_{1.55}]

計算値

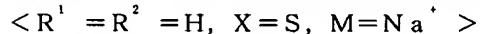
C; 54.54%, H; 2.27%, S; 28.18%

実測値

C; 55.33%, H; 2.98%, S; 27.45%

【0048】(実施例5)

一般式(I)で表される重合体の製造方法



発煙硫酸(20% SO₃)2.0gを10℃に保持したところへ、公知な1,3-ジヒドロイソチアナフテン-2-スルホキサイド500mg(4.0ミリモル)を攪拌しながらゆっくりと加えた。放置して室温に戻し、そのまま1時間攪拌を続けた。反応液は赤紫色を示した。その後80℃に加熱したところ反応液は濃紺色を呈し、30分後反応液は固化した。反応混合物を100m1の0.1N NaOH/MeOHに沈降させ、遠心分離により分離した。固体を水100m1に溶かし、透析により過剰な硫酸ナトリウムを除去した後、溶媒留去、真空乾燥して黒色ポリマー430mgを得た。得られたポリマーのUVスペクトル、及びIRスペクトルは実施例1で得られたものと同様であった。

元素分析値(%) [C₈ H_{2.88} O_{3.36} S_{1.12} Na_{1.12}]

計算値

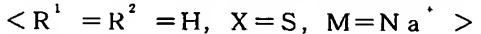
C; 44.81%, H; 1.34%, S; 16.73%, Na; 12.02%

実測値

C; 44.21%, H; 1.13%, S; 16.53%, Na; 12.84%

【0049】(実施例6)

一般式(I)で表される重合体の製造方法



窒素雰囲気下、発煙硫酸(20% SO₃)2.0gをいれた硫酸8m1を0℃に保持したところへ、公知なイソチアナフテン400mgを攪拌しながらゆっくりと加えた。そのまま8時間攪拌を続けると反応液は赤色を示した。その後室温まで戻し、更に90℃に加熱したところ、反応液は濃紺色を呈し、5時間後には黒色均一溶液となった。反応混合物を100m1の0.1N NaOH/MeOHに沈降させ、遠心分離により分離した。固

体を水100m1に溶かし、透析により過剰な硫酸ナトリウムを除去した後、溶媒留去、真空乾燥して黒色ポリマー220mgを得た。得られたポリマーのUVスペクトル、及びIRスペクトルは実施例1で得られたものと同様であった。

【0050】(実施例7)

一般式(I)から一般式(II)及び/または一般式(II I)への変換

実施例1で得られた重合体50mgを水2m1に溶解し、溶液をITOガラス上にスピンドルキャストし、ポリマーフィルムを作製した。これを作用極として、白金線を対極に、銀/銀イオン電極を参照極として電気化学的セルを構成し、室温下、0.5モル/リットルのHBF₄ /アセトニトリル溶液中(水分6%含有)で電気化学的に0.5Vに印加したところ青色だったフィルムは灰黒色に変化した。

【0051】(実施例8)

一般式(I)から一般式(II)及び/または一般式(II I)への変換

実施例3で得られた重合体50mgを水2m1に溶解し、溶液を白金箔上にスピンドルキャストし、ポリマーフィルムを作製した。これを作用極として、白金線を対極に、銀/銀イオン電極を参照極として電気化学的セルを構成し、室温下、0.1モル/リットルのテトラブチルアンモニウムペーパクロレイト/アセトニトリル溶液中で電気化学的に走査し、J. Am. Chem. Soc., 110, 2983(1988)で述べられているH⁺-poppingと同様の挙動を確認した。このように、H⁺の放出を検出したことにより、自己ドープ機能をもつことが確認され、一般式(II)で表される化学構造を持つ重合体を得た。

【0052】(実施例9)

一般式(I)から一般式(III)への変換

実施例1で得られた重合体100mgを水2m1に溶解し、溶液をガラス基板上にスピンドルキャストし、ポリマーフィルムを作製した。このフィルムを気相中よう素を作用させたところ、フィルムの色は青色から淡黒灰色に変色した。室温における電気伝導度(4端子測定系)は $\sigma = 5 \times 10^{-6} S/cm$ から $\sigma = 8 \times 10^{-1} S/cm$ へと上昇した。その後、この膜をガラス基板より剥離し、元素分析を行った。

元素分析値(%) [C₈ H₃ S₂ O₃ Na_{1.03}]
理論値

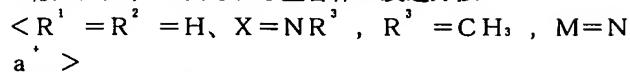
C; 35.25%, H; 1.10%, S; 23.49%, Na; 8.42%
I; 13.95%

実測値

C; 35.47%, H; 1.34%, S; 23.55%, Na; 7.98%
I; 13.74%

【0053】(実施例10)

一般式(I)で表される重合体の製造方法

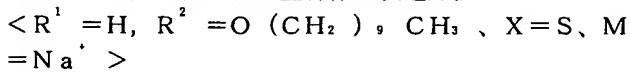


室温下、発煙硫酸(20% SO₃) 2.0mlを入れた硫酸4.0ml中にAdvan Heterocyclic Chem. 10, 113(1969)などに公知の方法で製造したN-メチルイソインドリン500mgを攪拌しながらゆっくりと加え、5時間攪拌を続けた。その後、90℃に加熱したところ、3時間後には反応液は黒色となった。反応混合物を100mlのMeOHに沈降させ、遠心分離により分離した。固体を0.5Nの水酸化ナトリウム水溶液100mlに溶かし、透析により過剰な硫酸ナトリウム及び水酸化ナトリウムを除去した後、溶媒留去、真空乾燥して黒色ポリマー380mgを得た。

IR: (KBr disk, cm⁻¹) ; 1803w, 1412w, 1314m, 1225w, 1194s, 1042s, 750s

【0054】(実施例11)

一般式(I)で表される重合体の製造方法



発煙硫酸(20% SO₃) 2.0mlを入れた硫酸8.0mlを0℃に保持したところへ特開平2-242816号などに公知の方法で製造した5-デシルオキシ-1,3-ジヒドロイソチアナフテン500mgを攪拌しながらゆっくりと加え、1時間攪拌を続けた。その後*

| 回転数(rpm) | 膜平均厚(μm) | 表面抵抗(Ω/□) | 透光率(%) |
|----------|----------|---------------------|--------|
| 200 | 0.25 | 1.5×10 ⁶ | 83 |
| 500 | 0.10 | 3.8×10 ⁵ | 93 |
| 1000 | 0.05 | 7.8×10 ⁴ | 96 |

【0058】(実施例14)硝子板を支持体として、その表面に実施例2に記載の方法で製造した水溶性導電性重合体とポリビニルアルコール(重合度2000)とを各1重量%含む水溶液を、スピンドル(室温下、回転数1000rpm)を用いて塗布し、約1μm(触針法で測定)の薄膜を形成した。この薄膜と硝子板との密着性は良好であり、表面抵抗は約1×10⁷Ω/□であった。また500nmの可視光の透過率は97%であった。

【0059】(実施例15)実施例2と同様の方法で製造した水溶性導電性重合体は水溶性であるばかりでなく、ジメチルホルムアミド(DMF)やジメチルスルホキサイド(DMSO)、N-メチルピロリドン(NMP)、メタノールにも可溶であった。

【0060】(実施例16)実施例10に記載の方法で

* 90℃に加熱したところ、30分後には反応液は黒色となった。反応混合物を100mlの0.5N NaOH/MeOHに沈降させ、遠心分離により分離した。固体を水100mlに溶かし、透析により過剰な硫酸ナトリウムを除去した後、溶媒留去、真空乾燥して黒色ポリマー150mgを得た。得られたポリマーのUVスペクトルは実施例1で得られたものと同様であった。

【0055】(実施例12)硝子板を支持体として、その表面に実施例2に記載の方法で製造した水溶性導電性重合体の10重量%水溶液を塗布し乾燥した。更に真空乾燥した後、硝子板より剥離させ厚さ約20μmの自立膜を得た。この自立膜の室温における電気伝導度(4端子測定系)はσ=1.4S/cmであった。この自立膜を空气中室温で2か月間放置後も電気伝導度の値は安定に維持されていた。

【0056】(実施例13)硝子板を支持体として、その表面に実施例2に記載の方法で製造した水溶性導電性重合体の1重量%水溶液をスピンドル(室温下、回転数1000rpm)を用いて塗布し、約0.05μm(触針法で測定)の薄膜を形成した。この薄膜と硝子板との密着性は良好であり、表面抵抗は約7.8×10⁵Ω/□であった。また、500nmの可視光の透過率は96%であり、透明性の高い導電膜であった。さらにスピンドルの回転数を変えて同様の方法で薄膜を形成し、得られた膜の諸物性を測定した。これらの結果を表1に示す。

【0057】

【表1】

製造した水溶性導電性重合体5重量%とポリビニルアルコール(重合度2000)20重量%を含む水溶液を直径約5cmのシャーレに入れ、水分を揮発させ、更に真空乾燥した後、底面に形成した厚さ約1mmの薄板状形40成体を取り出した。この形成体の表面抵抗は8×10⁸Ω/□であった。

【0061】(実施例17)実施例1に記載の方法で製造した水溶性導電性重合体10重量%とポリビニルアルコール(重合度2000)12重量%を含む水溶液を、筒先約1mmの注射器に入れ、エタノール溶媒中にゆっくりと押出し、そのまま1日放置した。溶媒から纖維形成体を取り出し、乾燥し、黒青色の纖維を得た。この纖維の室温における電気伝導度(4端子測定法)は、σ=2×10⁶S/cmであった。この纖維を実施例9と同様の方法で気相中でよう素を作用させたところ、電気

19

伝導度は $\sigma = 5 \times 10^{-2}$ S/cm へと上昇した。更に、この繊維は室温下で約 1.5 倍に延伸できた。延伸後、この繊維の電気伝導度は 0.3 S/cm まで上昇した。

【0062】(実施例 18) 実施例 2 に記載の方法で製造した水溶性導電性重合体とポリビニルアルコール(重*

20

* 合体 500) の組成を変え、各々の水溶液をガラス板上にスピンキャスト(室温下 1000 rpm)した。その時の表面抵抗値を表 2 に表す。

【0063】

【表 2】

| 水溶性導電性高分子 | ポリビニルアルコール | 表面抵抗 |
|-----------|------------|--------------------------------|
| 1wt% | 1wt% | $1 \times 10^7 \Omega/\square$ |
| 1wt% | 5wt% | $3 \times 10^7 \Omega/\square$ |
| 1wt% | 10wt% | $3 \times 10^8 \Omega/\square$ |

【0064】

【発明の効果】本発明の導電性重合体は水溶性であって加工性の優れた高い導電性ある重合体であり、そのため精密な加工の要求される電極、センサー、エレクトロニクス表示素子、非線系光学素子、光学変換素子、帯電防止材など各種導電材料あるいは光学材料として有用なものである。

【図面の簡単な説明】

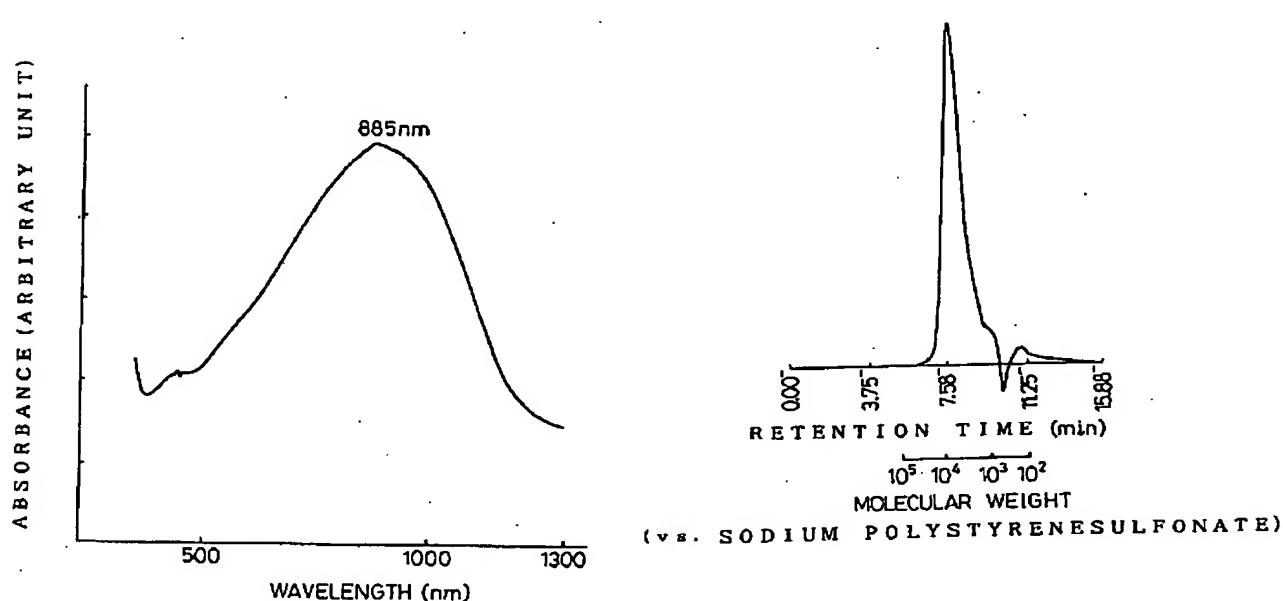
【図 1】実施例 1 で得た重合体の波長 (WAVELENGTH) と吸光度 (ABSORBANCE) の関係を示す UV スペクトルである。

※ 【図 2】実施例 1 で得た重合体の分子量 (MOLECULAR WEIGHT) と流出時間 (RETENTION TIME) の関係を示すゲルパーミエーションクロマトグラフである。

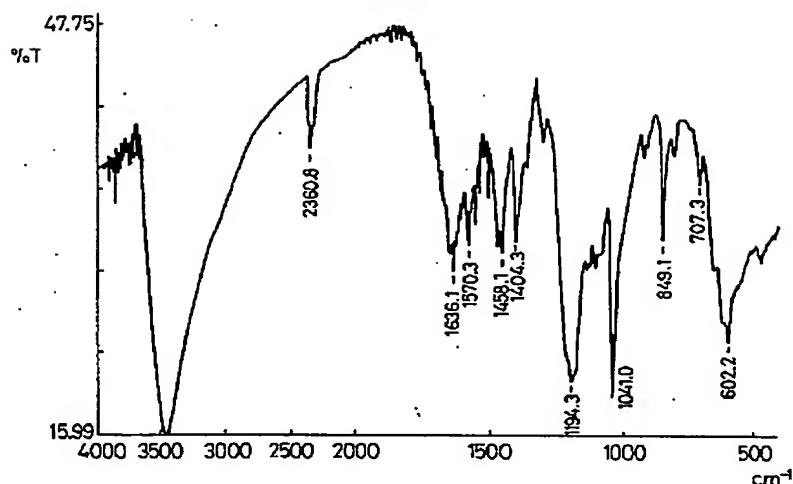
【図 3】実施例 1 で得た重合体の赤外線吸収スペクトルである。

【図 4】実施例 1 で得た重合体のフィルムに対して行ったサイクル電解電量測定の結果である。

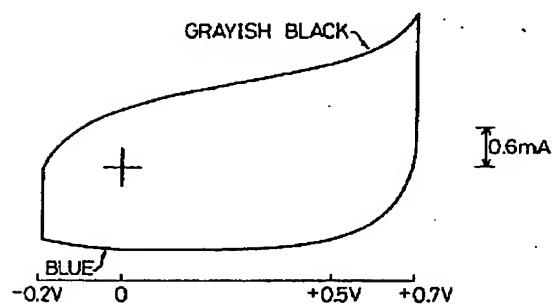
【図 5】実施例 2 で得た重合体の波長 (WAVELENGTH) と吸光度 (ABSORBANCE) を示す UV スペクトルである。



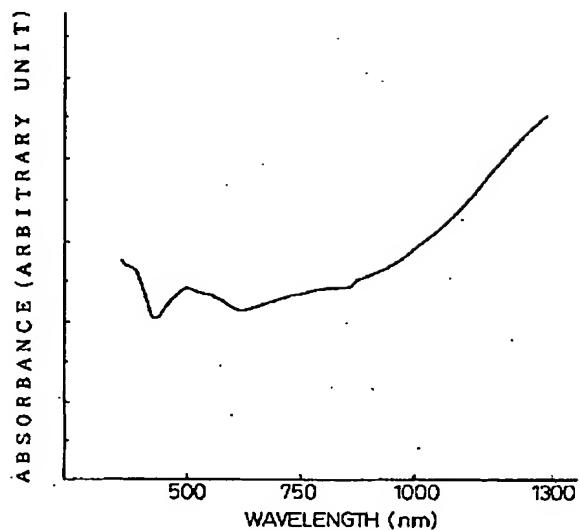
【図3】



【図4】



【図5】



【手続補正書】

【提出日】平成5年1月5日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

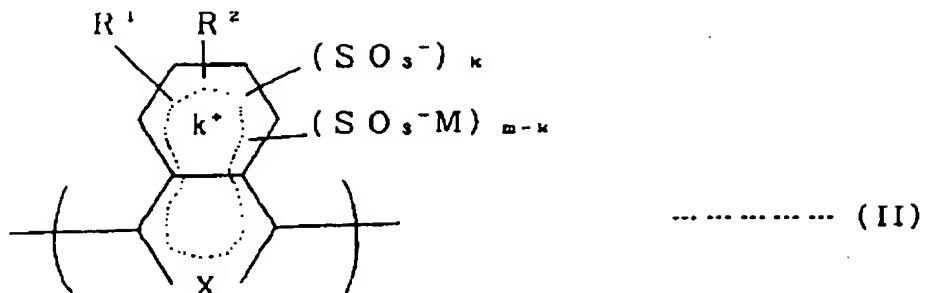
【補正対象項目名】請求項2

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項2】一般式(II)

【化2】



(式中、R¹ およびR² はそれぞれ独立にH、または直鎖状もしくは分岐状のC₁ ~ C₂₀ のアルキル基またはアルコキシ基、1級、2級または3級アミン基、トリハロメチル基、フェニル基、置換フェニル基を表し、XはS、O、Se、Te またはNR³ である。R³ はH、C₁ ~ C₆ の直鎖または分岐状アルキル基、もしくは置換、非置換のアリール基を表す。上記R¹、R²、R³ のアルキル基またはR¹、R² のアルコキシ基の鎖中にカルボニル、エーテル、アミド結合を任意に含む。Mは、H⁺ もしくはNa⁺、Li⁺、K⁺ 等のアルカリ金属イオンあるいは第4級アンモニウム等のカチオンを表す。)

* し、mは0. 2から2の範囲である。kはmより小さい値である。) で表される化学構造を含むことを特徴とする新規水溶性導電性重合体。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

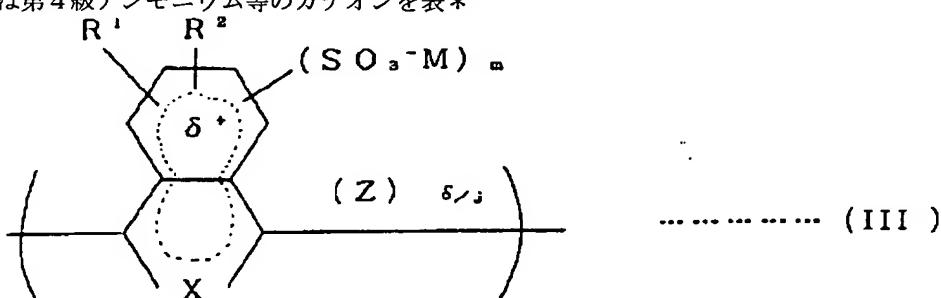
【補正対象項目名】請求項3

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項3】 一般式(III)

【化3】



(式中、R¹ およびR² はそれぞれ独立にH、または直鎖状もしくは分岐状のC₁ ~ C₂₀ のアルキル基またはアルコキシ基、1級、2級または3級アミン基、トリハロメチル基、フェニル基、置換フェニル基を表し、XはS、O、Se、Te またはNR³ である。R³ はH、C₁ ~ C₆ の直鎖または分岐状アルキル基、あるいは置換もしくは非置換のアリール基を表す。上記R¹、R²、R³ のアルキル基またはR¹、R² のアルコキシ基の鎖中にはカルボニル、エーテル、アミド結合を任意に含む。Mは、H⁺ もしくはNa⁺、Li⁺、K⁺ 等のアルカリ金属イオンあるいは第4級アンモニウム等のカチオンを表す。δは0. 7以下の値であり、Zは陰イオンを表す。jは陰イオンZの値数を表す。) で表される構造を含むことを特徴とする新規水溶性導電性重合体。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

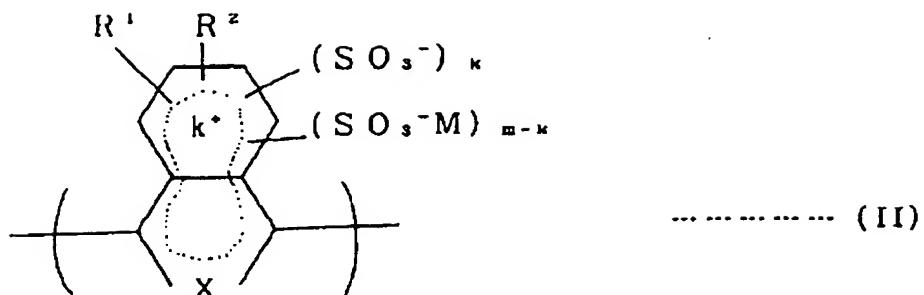
【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正内容】

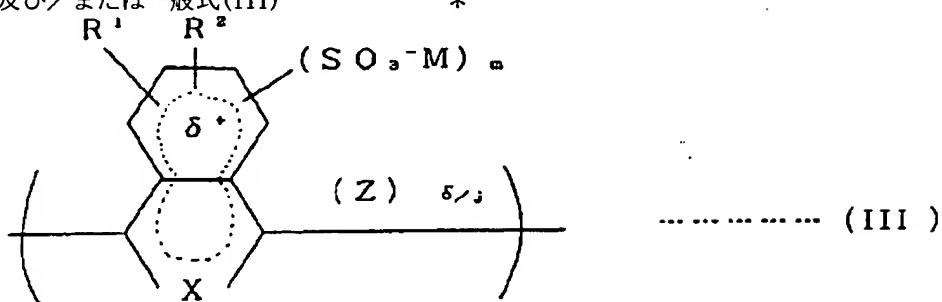
【0009】およびこれを電気化学的及び/または化学的にドーピングすることによって得られる、一般式(I)

【化7】



(式中、R¹、R²、X、R³、M、mは上記一般式 *【化8】

(I) で定義したものと同一である。kはmよりも小さい値である。) 及び／または一般式(III) *



(式中、R¹、R²、X、R³、M、mは上記一般式

(I) で定義したものと同一である。δは0.7以下の値であり、Zは陰イオンを表し、jは陰イオンZの価数※

※を表し、1または2である。) で表される化学構造を含む新規水溶性導電性重合体を提供する。

【手続補正書】

【提出日】平成5年1月26日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

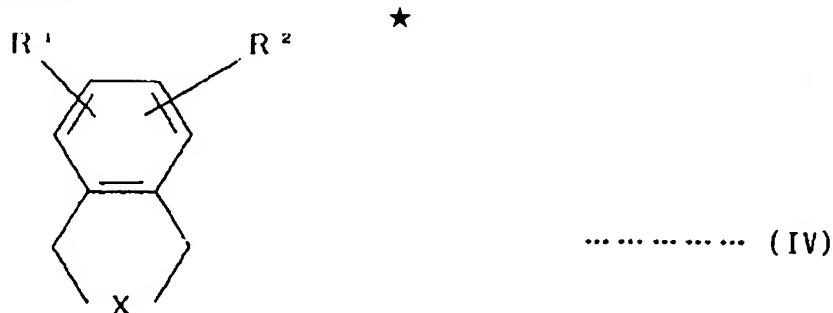
【補正対象項目名】請求項4

【補正方法】追加

★【補正内容】

【請求項4】一般式(IV)

【化4】

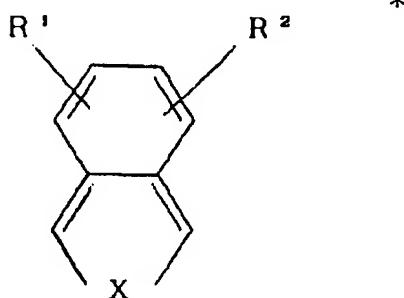


(式中、R¹およびR²はそれぞれ独立にH、または直鎖状もしくは分岐状のC₁～C₂₀のアルキル基またはアルコキシ基、1級、2級または3級アミン基、トリハロ

メチル基、フェニル基、置換フェニル基を表し、XはS、O、Se、Te、S=O、Se=O、Te=OまたはNR³である。R³はH、C₁～C₆の直鎖または分

岐状アルキル基、もしくは置換、非置換のアリール基を表す。上記R¹、R²、R³のアルキル基またはR¹、R²のアルコキシ基の鎖中にはカルボニル、エーテル、アミド結合を任意に含む。)で表される化合物にスルホン化剤を作用させることにより一般式(I)乃至(III)で表される化学構造を含む請求項1乃至3記載の重合体の製造方法。

【手続補正2】



(式中、R¹およびR²はそれぞれ独立にH、または直鎖状もしくは分岐状のC₁～C₂₀のアルキル基またはアルコキシ基、1級、2級または3級アミン基、トリハロメチル基、フェニル基、置換フェニル基を表し、XはS、O、Se、Te、またはNR³である。R³はH、C₁～C₆の直鎖または分岐状アルキル基、もしくは置換、非置換のアリール基を表す。上記R¹、R²、R³のアルキル基またはR¹、R²のアルコキシ基の鎖中にはカルボニル、エーテル、アミド結合を任意に含む。)で表される化合物にスルホン化剤を作用させることにより一般式(I)乃至(III)で表される化学構造を含む請求項1乃至3記載の重合体の製造方法。

【手続補正3】

- * 【補正対象書類名】明細書
- 【補正対象項目名】請求項5
- 【補正方法】追加
- 【補正内容】
- 【請求項5】 一般式(V)
- 【化5】

..... (V)

- 【補正対象書類名】明細書
- 【補正対象項目名】0041
- 【補正方法】追加
- 【補正内容】
- 【0041】

【作用】本発明においては、一般式(IV)または(V)で表される二環複素環式モノマー化合物にスルホン化剤を作用させて一般式(I)乃至(III)で表される化学構造を含む新規な水溶性導電性重合体が得られたことに基づくものであり、モノマー化合物に直接スルホン化剤を作用させ、スルホン化と重合反応を一挙に行わせる特殊な反応によって初めて得られたものである。